

PQI-3401 – Engenharia de Reações Químicas II

São Paulo, SP, março/2020

REAÇÃO E DIFUSÃO EM CATALISADORES HETEROGÊNEOS POROSOS

FATOR DE EFETIVIDADE GLOBAL

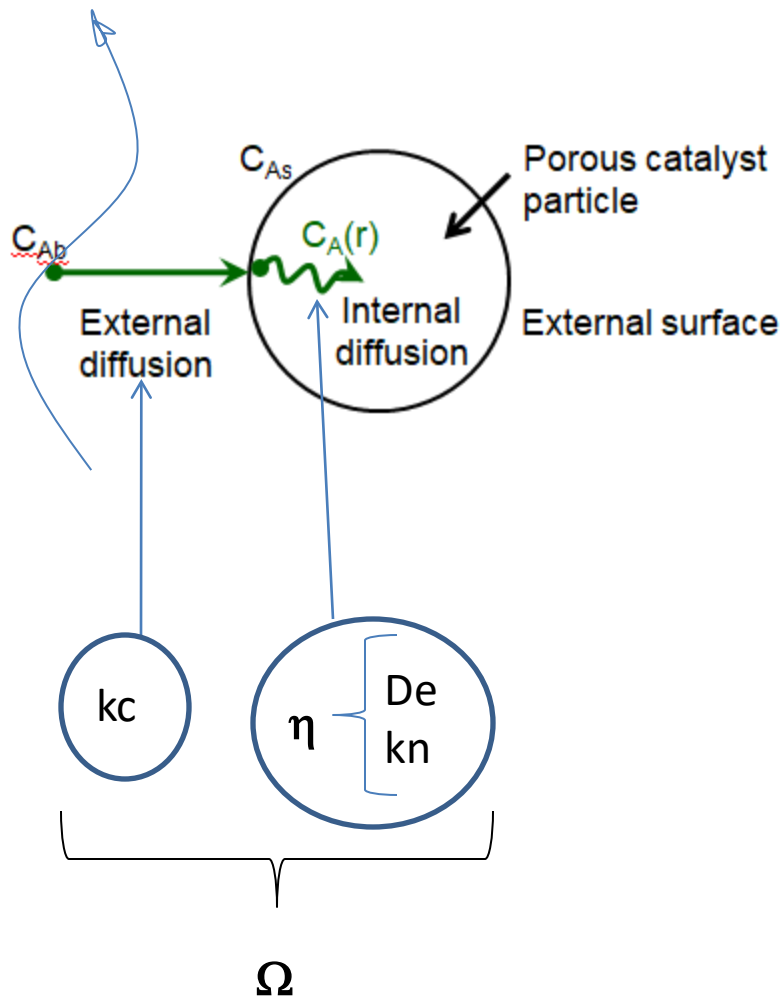
Reinaldo Giudici



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

FATOR DE EFETIVIDADE GLOBAL

(combina a resistência à difusão nos poros e a resistência externa ao transporte de massa)



Fator de efetividade interno η

$$\eta = \frac{\text{velocidade de reação média no pellet}}{\text{veloc. reação se não houvesse limitação difusional interna}}$$

$$\eta = \frac{\text{velocidade de reação média no pellet}}{\text{veloc. reação se todo o pellet estivesse nas condições } C_{As} \text{ e } T_s}$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{\square}^{V_p} (-r_A) dV}{(-r_A)|_{\substack{C_A=C_{As} \\ T=T_s}}} = \frac{(-r_A'')_{\text{médio no pellet}}}{(-r_A'')_s}$$

Fator de efetividade global Ω

$$\Omega = \frac{\text{velocidade de reação média no pellet}}{\text{veloc. reação se não houvesse limitação por difusão nos poros nem por T.M. externo}}$$

$$\Omega = \frac{\text{velocidade de reação média no pellet}}{\text{veloc. reação se todo o pellet estivesse nas condições } C_{Ab} \text{ e } T_b}$$

$$\Omega = \frac{\frac{1}{V_p} \int_{\square}^{V_p} (-r_A) dV}{(-r_A)|_{\substack{C_A=C_{Ab} \\ T=T_b}}} = \frac{(-r_A'')_{\text{médio no pellet}}}{(-r_A'')_b}$$

FATOR DE EFETIVIDADE GLOBAL

$$\underbrace{\left[\frac{\text{mol A}}{s} \text{ que entra no pellet} \right]}_{W_A a_c \text{ vindo de fora}} = \underbrace{\left[\frac{\text{mol A}}{s} \text{ que reage na superfície} \right]}_{(-r_A'')_{\text{médio no pellet}} [a_c + S_a \rho_b] \text{ interna e externa do pellet}}$$

$$a_c = \frac{6(1 - \text{porosidade do leito})}{d_p} = \frac{\text{área externa do pellet}}{\text{volume de reator}}$$

$$S_a \rho_b = \left(\frac{\text{área interna do pellet}}{\text{massa de catalisador}} \right) \left(\frac{\text{massa de catalisador}}{\text{volume de reator}} \right) = \frac{\text{área interna do pellet}}{\text{volume de reator}}$$

$$a_c \ll S_a \rho_b \Rightarrow [a_c + S_a \rho_b] \cong S_a \rho_b$$

$$W_A = k_c (C_{Ab} - C_{As})$$

$$(-r_A'')_{\text{médio no pellet}} = \eta (-r_A'')_s = \eta k_1 C_{As}$$

$$k_c a_c (C_{Ab} - C_{As}) = \eta k_1 C_{As} S_a \rho_b \Rightarrow C_{As} = \left(\frac{k_c a_c}{k_c a_c + \eta k_1 S_a \rho_b} \right) C_{Ab}$$

FATOR DE EFETIVIDADE GLOBAL

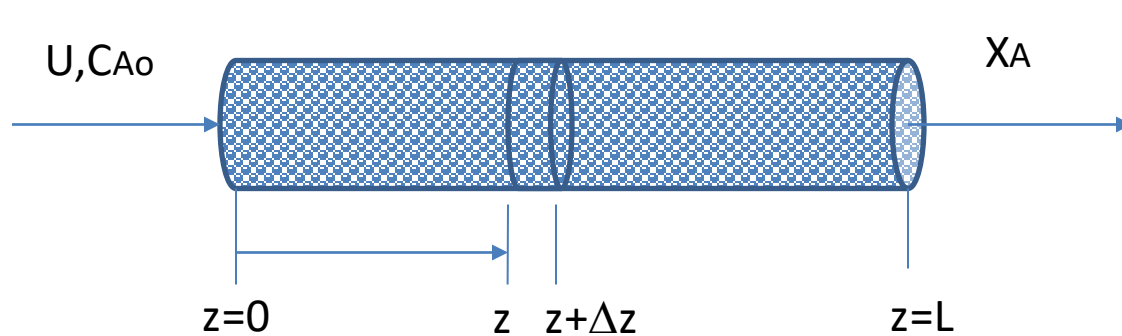
$$C_{As} = \left(\frac{k_c a_c}{k_c a_c + \eta k_1 S_a \rho_b} \right) C_{Ab}$$

$$(-r_A'')_{\text{médio no pellet}} = \eta k_1 C_{As} = \left(\frac{\eta k_1 k_c a_c}{k_c a_c + \eta k_1 S_a \rho_b} \right) C_{Ab} = \left(\frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_1 S_a \rho_b}{k_c a_c}} \right) k_1 C_{Ab}$$

$$(-r_A'')_{\text{médio no pellet}} = \underbrace{\left(\frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_1 S_a \rho_b}{k_c a_c}} \right)}_{\Omega} (-r_A'')_b$$

$$\Omega = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_1 S_a \rho_b}{k_c a_c}}$$

$$(-r_A'')_{\text{médio no pellet}} = \eta (-r_A'')_s = \Omega (-r_A'')_b$$



$$U = \text{veloc. superficial} = \frac{v_o}{A_c}$$

$$A_c = \frac{\pi(d_t)^2}{4}$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \left[A_c W_A \right]_{\text{entrada}} \Big|_z - \left[A_c W_A \right]_{\text{saída}} \Big|_{z+\Delta z} + \underbrace{r'_A \rho_b \Delta V}_{\text{produção}}$$

acúmulo

$$0 = \frac{[A_c W_A]_z - [A_c W_A]_{z+\Delta z}}{A_c \Delta z} + r'_A \rho_b$$

$$0 = -\frac{dW_A}{dz} + r'_A \rho_b$$

$$W_A = \underbrace{-D_a \frac{dC_{Ab}}{dz}}_{\text{dispersão axial}} + \underbrace{y_A (W_A + W_B)}_{\text{convecção } C_{Ab}U}$$

$$(-r'_A) = \underbrace{\Omega}_{\text{fator de efet global}} \overbrace{(-r'_A)_b}^{kS_a(C_{Ab})^n}$$

$$\underbrace{D_a \frac{d^2 C_{Ab}}{dz^2}}_{\text{pode ser desprezado}} - U \frac{dC_{Ab}}{dz} - \Omega k S_a \rho_b (C_{Ab})^n = 0$$

se

$$\left| \frac{-r'_A \rho_b D_p}{U_o C_{Ab}} \right| \ll \left| \frac{U_o D_p}{D_a} \right|$$

ou seja se

$$D_a \frac{d^2 C_A}{dz^2} \ll U \frac{dC_A}{dz}$$

$$U \frac{dC_{Ab}}{dz} = -\Omega k S_a C_{Ab}$$

$$z = 0, \quad C_{Ab} = C_{A0}$$

$$C_{Ab}(z) = C_{A0} \exp\left(-\frac{\Omega k S_a \rho_b}{U} z\right)$$

$$X_A(z) = 1 - \frac{C_{Ab}}{C_{A0}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Omega k S_a \rho_b}{U} z\right)$$

Transporte de massa externo:

$$(-r_A)'_{obs} = k_c a_c C_A \quad k_c = \frac{D_{AB}}{d_p} \left[2 + 0.6 \left(\frac{d_p U}{\mu / \rho} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu / \rho}{D_{AB}} \right)^{1/3} \right] \quad a_c = \frac{6(1-\phi)}{d_p}$$

Difusão interna:

$$(-r_A)'_{obs} = \eta k_n S_a (C_A)^n = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_e}{k_n S_a \rho_c (C_{As})^{n-1}}} \cdot k_n S_a (C_A)^n$$

Reação química:

$$(-r_A)'_{obs} = k_n S_a (C_A)^n$$

	Dependência da velocidade de reação com		
Fenômeno limitante	Velocidade superficial (U)	Tamanho do pellet (d_p)	Temperatura
Transporte de massa externo	$U^{1/2}$	$d_p^{-3/2}$	~Linear ($E_{ap} \cong 0$)
Difusão interna (nos poros)	independente	d_p^{-1}	Exponencial ($E_{ap} = E/2$)
Reação química	independente	independente	Exponencial ($E_{ap} = E$)

Recommended Exercises

(Fogler Chapter 12)

P-12-3 (3^a. Ed.) = P-12-3 (4^a. Ed.)

P-12-4 (3^a. Ed.) = P.12-4 (4^a. Ed.)

P-12-6 (3^a. Ed.) = P-12-6 (4^a. Ed.)

P.12-7 (3^a. Ed.) = P-12-7 (4^a. Ed.)

P-12-18 (3^a. Ed.) = P-12-16 (4^a. Ed.)



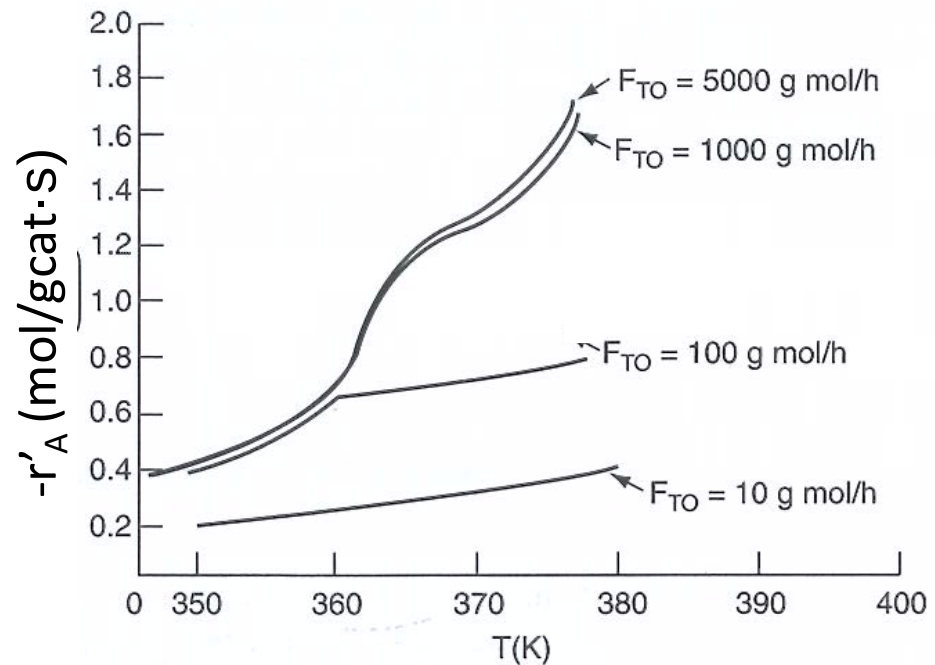
P.12-3

The catalytic reaction $A \rightarrow B$ takes place in a fixed bed reactor containing spherical porous catalyst. The overall rxn rates at a point in the reactor are shown in the graph.

(1) For which, if any, of the conditions shown (flow rates and temps) is the reaction **limited by external diffusion**?

(2) For which, if any, of the conditions shown (flow rates and temps) is the reaction **limited by surface reaction rate**?

(3) For which, if any, of the conditions shown (flow rates and temps) is the reaction **limited by internal diffusion**?



(4) For a flow rate of 10 g mol/h, determine the overall effectiveness factor Ω at 360K

(5) For $F_{TO} = 5000$ g mol/h, estimate the internal effectiveness factor η at 367K

Type of Limitation	Variation of Reaction Rate with:		
	Superficial velocity	Particle size	Temperature
External	$U^{1/2}$	$d_p^{-3/2}$	Linear
Internal	Independent	d_p^{-1}	Exponential ($E_{ap}=E/2$)
Surface reaction	Independent	Independent	Exponential ($E_{ap}=E$)